DIE CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER EMSER MINERALQUELLEN.[1]

VON

Professor Dr. H. FRESENIUS
(WIESBADEN).

[1]) Aus der von der Königlichen Staatsregierung den Theilnehmern der 3. ärztlichen Studienreise am 12. September 1903 überreichten Festschrift „Ems“.

Es gibt wenige Kurorte, deren Mineralquellen in Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung so genau studiert worden sind wie Ems.

Schon Struve hat vor 1832 das Kränchen und den Kesselbrunnen chemisch analysiert. Von diesen beiden Quellen hat Kastner 1838 chemische Untersuchungen ausgeführt. 1839 hat Jung das Kränchen, den Kesselbrunnen und den Fürstenbrunnen chemisch analysiert. 1851 hat Stammer eine chemische Untersuchung des Mineralwassers der neuen Badequelle vorgenommen.

Die zahlreichsten und zuverlässigsten Analysen der Emser Mineralquellen hat in der Zeit von 1851 bis 1878 mein verstorbener Vater, Geh. Hofrat Professor Dr. R. Fresenius, ausgeführt und veröffentlicht, und zwar hat er zweimal ausführlich analysiert, in den Jahren 1851 und 1871, das Kränchen, den Kesselbrunnen, den Fürstenbrunnen und die neue Badequelle.

Einmal hat R. Fresenius ausführliche Analysen ausgeführt von folgenden Emser Mineralquellen:

1865: Augustaquelle } König-Wilhelms-Felsenquellen; damals in
1869: Victoriaquelle } Privatbesitz, jetzt vom Fiskus erworben.
1870: Römerquelle (in Privatbesitz)
1876: Wappenquelle } fiskalische Quellen.
1878: Kaiserbrunnen }

Später hat R. Fresenius noch mehrfach weniger umfassende Analysen namentlich mancher fiskalischen Mineralquellen vorgenommen, welche sich nur auf die Hauptbestandteile erstreckten und den Zweck hatten, festzustellen, in wie weit die fiskalischen Quellen Schwankungen

in ihrem Gehalte unterworfen sind. Veröffentlicht wurden diese Analysen nicht.

Seit dem Tode meines Vaters im Jahre 1897 habe ich wiederholt im Auftrage Königlicher Regierung weniger umfassende Analysen der wichtigsten fiskalischen Mineralquellen (Kränchen, Kesselbrunnen, Fürstenbrunnen, Kaiserbrunnen, neue Badequelle) und der vom Fiskus erworbenen Mineralquellen des Hospitalbades (Hospitalbad-Kränchen, Hospitalbad-Kesselbrunnen und Hospitalbad-Victoriaquelle) ausgeführt. Diese Analysen, bei welchen nur die Hauptbestandteile bestimmt wurden, hatten teilweise den Zweck, festzustellen, in wie weit die Hospitalbadquellen den alten fiskalischen Quellen in ihrer chemischen Zusammensetzung ähnlich sind, teilweise wurden sie während der durch Herrn Ingenieur Scherrer mit grosser Sachkenntnis und gutem Gelingen ausgeführten Neufassung der auf dem rechten Lahnufer befindlichen fiskalischen Hauptquellen zu verschiedenen Zeiten vorgenommen, um die chemische Beschaffenheit der einzelnen Mineralquellen in verschiedenen Stadien der Fassungsarbeiten festzustellen. Diese Analysen sind nicht veröffentlicht worden.

Nachdem die Neufassung des Kränchens, des Kesselbrunnens, des Fürstenbrunnens und des Kaiserbrunnens vollendet ist, hat mich die Königliche Regierung mit der Vornahme ganz ausführlicher chemischer und physikalisch-chemischer Untersuchungen dieser vier wichtigsten fiskalischen Mineralquellen beauftragt.

Zur Zeit sind die ausführlichen chemischen Untersuchungen des Kränchens und des Kesselbrunnens bereits vollendet, die des Fürstenbrunnens und des Kaiserbrunnens sind in der Ausführung begriffen. Die physikalisch-chemischen Untersuchungen sind noch nicht zum Abschluss gelangt.

Auf Grund dieses reichen analytischen Materials, welches mir, auch soweit es nicht veröffentlicht ist, vollständig zu Gebote steht, weil die betreffenden Untersuchungen sämtlich im chemischen Laboratorium Fresenius ausgeführt worden sind, werde ich die chemische Zusammensetzung der Emser Mineralquellen im Folgenden besprechen, und zwar speziell im Hinblick auf die Interessen der Ärzte.

Wie alle bisher ausgeführten chemischen Untersuchungen der Emser Mineralquellen übereinstimmend dargetan haben, gehören dieselben

sämtlich zu denjenigen Quellen, welche man in der Balneologie als alkalisch-muriatische Säuerlinge bezeichnet. Diese Mineralquellen sind dadurch charakterisiert, dass sie ausser einem erheblichen Gehalt an freier Kohlensäure und an doppeltkohlensaurem Natron noch eine mehr oder weniger beträchtliche Menge von Kochsalz enthalten.

Die Emser Mineralquellen zeichnen sich vor den meisten übrigen Quellen ihrer Gruppe dadurch besonders aus, dass sie warm sind (28° —50° C.), weshalb sie mit Recht als alkalisch-muriatische Thermen bezeichnet werden.

Stimmen auch hinsichtlich der Feststellung des Charakters der Emser Mineralquellen alle bisher ausgeführten chemischen Untersuchungen überein, so ergibt doch eine kritische Prüfung, dass von den vor 1851 ausgeführten älteren Analysen nicht alle als Vergleichsmaterial von Wert sind, insbesondere nicht, wenn es sich darum handelt, festzustellen, ob die Emser Mineralquellen in Bezug auf Art und Menge ihrer Bestandteile Schwankungen unterworfen sind. Von den älteren Analysen können zum Vergleich herangezogen werden Stammers Analyse der neuen Badequelle von 1851 und Struves vor 1832 ausgeführte Analysen des Kränchens und des Kesselbrunnens. Namentlich die Struveschen Analysen sind mit grosser Sorgfalt ausgeführt und weisen eine überraschend gute Übereinstimmung mit den von R. Fresenius und mit den später von mir ausgeführten Analysen auf.

Die seit 1851 von R. Fresenius und die seit 1897 von mir ausgeführten Untersuchungen geben dagegen ein um so klareres Bild der chemischen Zusammensetzung der Emser Mineralquellen, als die in Betracht kommenden analytischen Methoden hinsichtlich der in wägbarer Menge vorhandenen Bestandteile keine so wesentlichen Veränderungen erfahren haben, dass die Ergebnisse aller dieser Analysen nicht direkt vergleichbar sind, wenn man sie nach denselben Grundsätzen und in der gleichen Weise zur Darstellung bringt.

Im übrigen tritt dem Chemiker, wenn er die veröffentlichten Analysen an der Hand der vorliegenden Druckschriften vergleicht, deutlich entgegen, wie sich die Mineralwasseranalyse seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts entwickelt hat, und wie die Anforderungen gestiegen sind, welche man an eine Mineralwasseranalyse stellt. Doch hierauf soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. Nur einen

Punkt, die Darstellung der Analysenresultate, werde ich gleich kurz erörtern.

Die älteren Analysen, auch die besten derselben, von Struve und von Stammer, geben quantitative Bestimmungen nur der Hauptbestandteile an (Kohlensäure, doppeltkohlensaures Natron, Chlornatrium, doppeltkohlensauren Kalk, doppeltkohlensaure Magnesia, schwefelsaures Natron, doppeltkohlensaures Eisenoxydul, Tonerde, Kieselsäure) und führen als qualitativ nachgewiesen noch auf Lithium, Strontium und Mangan.

Die quantitativen Bestimmungen sind meist angegeben in Granen im Pfund Mineralwasser, also in einer uns jetzt ganz fremden Gewichtseinheit.

Bereits bei seinen ersten, im Jahre 1851 ausgeführten ausführlichen Analysen hat R. Fresenius eine Anzahl bis dahin noch nicht quantitativ bestimmter Bestandteile in den Emser Mineralquellen quantitativ bestimmt (schwefelsaures Kali, doppeltkohlensauren Baryt und Strontian, doppeltkohlensaures Manganoxydul und Phosphorsäure) und ferner qualitativ nachgewiesen Jod und Brom. Von besonderer Wichtigkeit ist aber, dass er die quantitativen Bestimmungen in zweierlei Weise angegeben hat, einmal — des Vergleiches wegen — nach der alten Art, als Grane im Pfund Mineralwasser, dann aber in Grammen in 1000 Gramm Mineralwasser.

Diese letztere Darstellungsweise ist die heute noch übliche, und auch die Grundsätze, nach denen die Berechnung der ermittelten Einzelbestandteile auf Salze (die Bindung der Basen und Säuren zu Salzen) damals vorgenommen worden ist, sind dieselben geblieben für den Fall, dass man heute überhaupt diese Darstellungsweise der Mineralwasseranalysen anwendet.[1]) Dass ich dies hier tun werde, ist naturgemäfs, einmal der direkten Vergleichbarkeit aller seit 1851 von meinem Vater und von mir ausgeführten Analysen wegen und dann, weil alle Ärzte diese Darstellungsweise genau kennen.

Seit 1851 hat sich unsere Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Emser Mineralquellen erweitert, und zwar nach zwei Richtungen hin,

[1]) Daneben sind, teilweise schon seit längerer Zeit, auch andere Darstellungsweisen, in neuerer Zeit besonders die nach Ionen, in Gebrauch.

1) sind infolge der Anwendung neuer analytischer Methoden (namentlich der Spektralanalyse) in den Emser Quellen Bestandteile neu nachgewiesen worden, deren Vorkommen in denselben früher nicht bekannt war,

2) wissen wir durch die seit 1851 von meinem Vater und von mir ausgeführten Analysen, dass die Emser Mineralquellen kleinen Schwankungen in Bezug auf die in ihnen enthaltenen Bestandteile unterliegen, dass diese Schwankungen aber nur sehr gering sind.

Was den ersten Punkt anbetrifft, so sind, und zwar bereits 1871 durch R. Fresenius, in den Emser Mineralquellen neu nachgewiesen worden: Cäsium und Rubidium (auf spektralanalytischem Wege), ferner Borsäure und Fluor, sowie in einzelnen Quellen Spuren von Stickstoff und sehr geringe Spuren von Schwefelwasserstoff.

Hinsichtlich des zweiten Punktes — und dies ist für die Ärzte von besonderer Wichtigkeit — hat sich eine geradezu überraschende Konstanz in der Zusammensetzung der Emser Mineralquellen ergeben, wie ich an zwei Beispielen (dem Kränchen und dem Kesselbrunnen) zeigen werde.[1])

[1]) Eine tabellarische Zusammenstellung der neuesten veröffentlichten Analysen sämtlicher ausführlich untersuchten Emser Mineralquellen hier zu geben halte ich um so weniger für nötig, weil die betreffenden Druckschriften leicht zu erhalten und daher den meisten Ärzten genau bekannt sind.



I. Kränchen.

In der folgenden Tabelle stelle ich zusammen die ausführlichen Analysen des Kränchens von R. Fresenius aus den Jahren 1851 und 1871 und von mir aus diesem Jahre (1903).

1000 Gewichtsteile Mineralwasser des Kränchens enthalten in wägbarer Menge vorhandene Bestandteile (die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate und sämtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet [1]):

	R. Fresenius		H. Fresenius
	1851	1871	1903
Doppeltkohlensaures Natron . . .	1,93198	1,979016	1,955414
» » Lithion . .	—	0,004047	0,003732
» » Ammon . .	—	0,002352	0,001883
Schwefelsaures Natron	0,01794	0,033545	0,023890
Chlornatrium	0,92241	0,983129	1,026032
Bromnatrium	—	0,000340	0,000487
Jodnatrium	—	0,000022	0.000020
Phosphorsaures Natron	—	0,001459	0,001353
Schwefelsaures Kali	0,04279	0,036773	0,047326
Doppeltkohlensauren Kalk . . .	0,22456	0,216174	0,234073
» » Strontian } . .	0,00015	0,002343	0,002050
» » Baryt }		0,001026	0,001059
Doppeltkohlensaure Magnesia . .	0,19598	0.206985	0,207920
Doppeltkohlensaures Eisenoxydul .	0,00217	0,001989	0,003633
Doppeltkohlensaures Manganoxydul	0,00094	0,000173	0,000166
Phosphorsaure Tonerde	0,00042	0,000116	—
Kieselsäure	0,04945	0,049742	0,047299
Summe	3,38879	3,519231	3,556337
Kohlensäure, völlig freie . . .	1,08398	1,039967	1,099528
Summe aller Bestandteile	4,47277	4,559198	4,655865

[1]) Ich gebe in dieser Zusammenstellung absichtlich die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate an, weil diese Darstellungsweise in den balneologischen Werken und in den seitens der Kurverwaltung an die Ärzte verschickten Drucksachen bevorzugt wird.

Von in unwägbaren Spuren vorhandenen Bestandteilen hat 1851 R. Fresenius Lithion, Jodnatrium und Bromnatrium aufgeführt, Bestandteile, welche aber 1871 unter Anwendung grösserer Mengen Mineralwasser quantitativ von ihm bestimmt wurden. 1871 führt er als nur qualitativ nachgewiesen auf: Cäsium und Rubidium, Borsäure, Fluor, Stickstoff. 1903 habe ich im Eindampfungsrückstand von 60 Litern Kränchenwasser qualitativ nachgewiesen: Cäsium und Rubidium, Borsäure, Fluor, sowie ferner eine sehr geringe Spur Nickel, welche aber offenbar nicht aus dem Mineralwasser stammt, sondern von dem Nickelhahn, durch welchen das Wasser zum Auslauf kommt. Die der Kränchenquelle entströmenden Gase habe ich nicht untersucht, deshalb auch die von R. Fresenius 1871 aufgeführte Spur Stickstoff nicht nachgewiesen.

Betrachtet man die Übersichtstabelle, so erkennt man, dass — wie dies auch sonst bei Mineralquellen beobachtet worden ist — das Mineralwasser des Kränchens hinsichtlich aller Bestandteile Schwankungen unterworfen ist, die aber relativ gering sind.

Die Gesamtmenge aller Bestandteile und die völlig freie Kohlensäure habe ich jetzt etwas höher gefunden als mein Vater 1851 und 1871, desgleichen die Summe der gelösten Salze, den doppeltkohlensauren Kalk, das Kochsalz und besonders das doppeltkohlensaure Eisenoxydul.[1]) Dagegen steht die 1903 gefundene Zahl für das doppeltkohlensaure Natron fast genau in der Mitte zwischen den 1851 und 1871 gefundenen. Die übrigen geringen Schwankungen, die man ja direkt aus der Tabelle ersieht, will ich nicht weiter erörtern.

Setzt man bezüglich der Hauptbestandteile jedesmal die höchste überhaupt gefundene Zahl = 100, so ergeben sich folgende prozentische Schwankungen:

	1851	1871	1903
Summe aller Bestandteile	96,07	97,92	100
» der gelösten Salze	95,29	98,96	100
Doppeltkohlensaures Natron	97,62	100	98,81
Chlornatrium	89,90	95,82	100

1) Die zu verschiedenen Zeiten während der Neufassungsarbeiten von mir vorgenommenen Untersuchungen auf die Hauptbestandteile haben einen noch etwas höheren Gehalt an doppeltkohlensaurem Eisenoxydul ergeben als meine vollständige Analyse von 1903.

Die mehr zurücktretenden Bestandteile, besonders die, welche in einem Kilogramm Mineralwasser nur in Milligrammen und Bruchteilen von Milligrammen enthalten sind, lassen prozentisch stärkere Schwankungen erkennen, doch sind diese nur von untergeordneter Bedeutung, weil eben die absoluten Mengen so gering sind.

Ich greife deshalb nur ein Beispiel heraus, und zwar das auch in kleinen Mengen medizinisch nicht unwichtige doppeltkohlensaure Eisenoxydul. In der gleichen Weise wie oben berechnet, ergeben sich folgende prozentische Schwankungen:

	1851	1871	1903
Doppeltkohlensaures Eisenoxydul . .	59,73	54,75	100

Bei der völlig freien Kohlensäure könnten nach einer Neufassung der Mineralquelle erheblichere Unterschiede nicht auffällig erscheinen, ich hebe deshalb besonders hervor, da-s solche nicht hervorgetreten sind. Die prozentischen Schwankungen sind nämlich, in obiger Weise berechnet:

	1851	1871	1903
Völlig freie Kohlensäure	98,59	94,58	100

also nicht grösser als oben bei den Hauptbestandteilen, ja sogar erheblich geringer als beim Chlornatrium.

II. Kesselbrunnen.

Die ausführlichen Analysen des Kesselbrunnens von R. Fresenius aus den Jahren 1851 und 1871 und von mir aus dem Jahre 1903 stelle ich in nachstehender Tabelle zusammen.

1000 Gewichtsteile Mineralwasser des Kesselbrunnens enthalten in wägbarer Menge vorhandene Bestandteile (die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate und sämtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet [1]):

	R. Fresenius		H. Fresenius
	1851	1871	1903
Doppeltkohlensaures Natron . . .	1,97884	1,989682	1,911837
» » Lithion . . .	—	0,005739	0,005876
» » Ammon . . .	—	0,007104	0,002354
Schwefelsaures Natron	0,00080	0,015554	0,007997
Chlornatrium	1,01179	1,031306	1,068839
Bromnatrium	—	0,000454	0,000622
Jodnatrium	—	0,0000035	0,000011
Phosphorsaures Natron	—	0,000540	0,000675
Schwefelsaures Kali	0,05122	0,043694	0,048479
Doppeltkohlensauren Kalk . . .	0,23606	0,219605	0,232982
» » Strontian } . .	0,00048	0,001815	0,001724
» » Baryt }		0,001241	0,001191
Doppeltkohlensaure Magnesia . .	0,18699	0,182481	0,191814
Doppeltkohlensaures Eisenoxydul .	0,00362	0,003258	0,006487
» » Manganoxydul	0,00062	0,000330	0,000257
Phosphorsaure Tonerde	0,00125	0,000200	—
Kieselsäure	0,04750	0,048540	0,043035
Summe	3,51917	3,5515465	3,524180
Kohlensäure, völlig freie	0,88394	0,920171	1,173814
Summe aller Bestandteile .	4,40311	4,4717175	4,697994

Als in unwägbarer Menge vorhandene Bestandteile hat R. Fresenius 1851 Lithion, Jodnatrium und Bromnatrium aufgeführt. 1871 wurden

---

[1]) Vergl. die Anmerkung zu der Tabelle über die ausführlichen Analysen des Kränchens (Seite 106).

diese Bestandteile unter Benutzung grösserer Mineralwassermengen quantitativ bestimmt. Nur qualitativ nachgewiesen wurden 1871 Cäsium und Rubidium, Borsäure, Fluor, Stickstoff, Schwefelwasserstoff, 1903 dieselben Bestandteile, abgesehen vom Stickstoff, da 1903 die der Quelle entströmenden Gase nicht näher untersucht wurden.

Ein Blick auf die Übersichtstabelle ergibt, dass auch das Mineralwasser des Kesselbrunnens hinsichtlich aller Bestandteile Schwankungen aufweist, welche sich in ähnlichen Grenzen bewegen wie diejenigen beim Mineralwasser des Kränchens.

Die Gesamtmenge aller Bestandteile und die völlig freie Kohlensäure habe ich — gerade wie beim Kränchen — 1903 etwas höher gefunden als R. Fresenius 1851 und 1871, desgleichen das Chlornatrium und besonders das doppeltkohlensaure Eisenoxydul. Dagegen ist das doppeltkohlensaure Natron jetzt etwas niedriger als 1851 und 1871, während die Zahl für die Summe der gelösten Salze 1903 zwischen den 1851 und 1871 gefundenen Zahlen liegt. Auf die übrigen, mehr zurücktretenden Bestandteile braucht nicht näher eingegangen zu werden.

Drückt man die Schwankungen der Hauptbestandteile, sowie die des doppeltkohlensauren Eisenoxyduls und der völlig freien Kohlensäure, in der gleichen Weise wie oben beim Kränchen, prozentisch aus, so erhält man folgende Übersicht:

	1851	1871	1893
Summe aller Bestandteile . . .	93,72	95,18	100
Summe der gelösten Salze . . .	99,09	100	99,23
Doppeltkohlensaures Natron . .	99,45	100	96,09
Chlornatrium	94,66	96,49	100
Doppeltkohlensaures Eisenoxydul .	55,80	50,22	100
Völlig freie Kohlensäure . . .	75,30	78,39	100

Die prozentischen Schwankungen bewegen sich bei dem Kesselbrunnen in einzelnen Fällen in engeren Grenzen als beim Kränchen, und zwar bei der Summe der gelösten Salze und beim Chlornatrium; hinsichtlich der übrigen verglichenen Bestandteile in etwas weiteren Grenzen.

Den Erörterungen über die Schwankungen im Gehalte des Kränchens und des Kesselbrunnens an der Hand der drei ausführlichen Analysen jeder Quelle, zwischen deren Ausführung 20 und 22 Jahre liegen, kann ich zufügen, dass auch die in den Jahren zwischen 1871 und 1903 wiederholt ausgeführten Bestimmungen der Hauptbestandteile keine grösseren Schwankungen ergeben haben als die zahlenmäfsig vorgeführten.

Die Königliche Regierung beabsichtigt, in Zukunft noch häufiger Bestimmungen der Hauptbestandteile ausführen zu lassen und so ein genaues Bild von den Grenzen zu gewinnen, in welchen sich die Gehaltsschwankungen bewegen.

Auf Grund des zur Zeit vorliegenden Materials darf ich aber wohl schon jetzt aussprechen, dass die Emser alkalisch-muriatischen Thermen Heilquellen von bemerkenswerter Konstanz in der Zusammensetzung — gewissermafsen Heilmittel von sehr gleichmäfsiger natürlicher Dosierung — sind.